

PCT/JP2004/008014

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

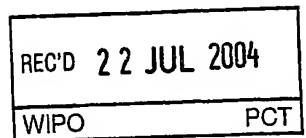
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2003-156579
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-156579]

出願人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

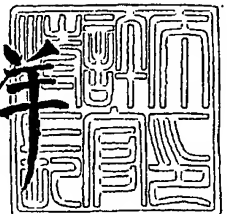


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3058985

【書類名】 特許願

【整理番号】 P241099

【提出日】 平成15年 6月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08C 1/02
C08C 19/00
C08F 02/22
B60C 1/00

【発明の名称】 ゴム組成物および空気入りタイヤ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 近藤 肇

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物および空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムと、カーボンブラックまたはシリカとを配合してなるゴム組成物。

【請求項2】 前記極性基がアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基および含酸素複素環基から選ばれる少なくとも一つである請求項1記載のゴム組成物。

【請求項3】 前記極性基含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01-5.0質量%である請求項1記載のゴム組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載のゴム組成物をタイヤ構成部材に適用したことを特徴とする空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性天然ゴム、特にカーボンブラックまたはシリカに対する補強性、親和性に優れ、また低ロス性、耐摩耗性を改善し得る変性天然ゴムを配合してなるゴム組成物および該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

天然ゴムにビニル化合物をグラフト化する技術は周知で、すでにMGラテックス等として生産され、接着剤等で実用化されている。しかし、かかるグラフト化天然ゴムは、天然ゴム自身の特性を変えるために単量体として多量（20-50重量%）のビニル化合物をグラフトしているので、カーボンブラックやシリカと

配合すると、大幅な粘度上昇を招き、加工性が低下する。また、多量のおモノマ-が天然ゴム分子鎖に導入されると、天然ゴム本来の物理特性（粘弾性、引張試験等における応力-歪曲線）とは異なるものになり、天然ゴム本来の物理特性を生かした従来の適用手法が全く利用できなくなるという問題がある。

【0003】

また、カーボンブラックやシリカなどの充填剤に対してポリマ-の補強性、親和性を向上させる技術として、合成ゴムでは末端変性、官能基含有モノマ-の共重合などの技術が開発されている。一方、天然ゴムは、その優れた物理特性を生かして多量に使用されているが、天然ゴム自身の改良によって充填剤に対する補強性、親和性を合成ゴムにおける変性効果なみに大幅に改良する技術はない。天然ゴムラテックスに多価アルコールの不飽和カルボン酸エステル、不飽和結合を有する有機化合物やビニル系モノマ-を配合してグラフト重合する技術がみられるが、本来カーボンブラックやシリカ等の充填剤との補強性、親和性改良を目的とした技術ではなく、天然ゴム本来の特性をも変えてしまう技術である。また、天然ゴムをエポキシ化する技術等が提案されている。しかし、これらの技術でも改良効果はまだ十分といえるものでない。

【0004】

【特許文献1】

特開 2000-319339 号公報

【特許文献2】

特開 2002-138266 号公報

【特許文献3】

特開平 6-329702 号公報

【特許文献4】

特開平 9-25468 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術の問題点を解消し、天然ゴム本来の物理特性を維持しながら充填剤との補強性、親和性を向上させた変性天然ゴムを配合すること

により低ロス性、耐摩耗性等の物性を大幅に改良し得るゴム組成物および該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るゴム組成物は、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムと、カーボンプラックまたはシリカとを配合してなることを特徴とする。

【0007】

本発明において、極性基はアミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基および含酸素複素環基から選ばれる少なくとも一つであるのが好ましい。

【0008】

また、本発明において、極性基含有単量体のグラフト量が天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01-5.0質量%であるのが好ましい。

【0009】

さらに、本発明は上述したゴム組成物をタイヤ構成部材に適用したことを特徴とする空気入りタイヤである。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物に用いる変性天然ゴムは、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体を添加し、さらに重合開始剤を加えた後、乳化重合を行い、次いで生成重合物を凝固、乾燥することにより得たものである。このように少量の極性基含有単量体を天然ゴムにグラフト重合（乳化重合）させているので、加工性を低下させることなく、天然ゴム本来の物理特性を維持しながら、充填剤との補強性、親和性を向上させることができる。また、この変性天然ゴムをカーボンプラックやシリカのような充填剤とともに配合してゴム組成物を形成すると、低ロス性、耐摩耗性等の物性を大幅に改良することがで

きる。

【0011】

本発明に用いる天然ゴムラテックスは通常のものであって、フィールドラテックス、アンモニア処理ラテックス、遠心分離濃縮ラテックス、界面活性剤や酵素で処理した脱蛋白ラテックスおよびこれらを組合せたもの等を挙げることができる。

【0012】

本発明に用いる極性基含有単量体としては、分子内に少なくとも一つの極性基を単量体であれば特に制限されない。極性基の具体例としては、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、含窒素複素環基および含酸素複素環基を好適に挙げることができる。これら極性基を含有する単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種またはそれ以上組み合わせて用いることができる。

【0013】

アミノ基含有単量体としては、1分子中に第1級、第2級および第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体がある。その中でも、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等のような第3級アミノ基含有単量体が特に好ましい。これらアミノ基含有単量体は単独で、若しくは2種またはそれ以上を組合せて使用することができる。

【0014】

第1級アミノ基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、4-ビニルアニリン、アミノメチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、アミノブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0015】

第2級アミノ基含有単量体としては、(1) アニリノスチレン、 β -フェニル-p-アニリノスチレン、 β -シアノ-p-アニリノスチレン、 β -シアノ- β

ーメチルーp-アニリノスチレン、 β -クロロ- β -アニリノスチレン、 β -カルボキシ- β -アニリノスチレン、 β -メトキシカルボニル- β -アニリノスチレン、 β -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル- β -アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -メチル- β -アニリノスチレン、 α -カルボキシ- β -カルボキシ- β -フェニル- β -アニリノスチレン等のようなアニリノスチレン類、(2) アニリノフェニルブタジエン、1-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン等のアニリノフェニルブタジエン類、(3) N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド等のN-モノ置換(メタ)アクリルアミド類等が挙げられる。

【0016】

第3級アミノ基含有単量体としては、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミドおよびピリジル基を有するビニル化合物等が挙げられる。

【0017】

N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレートとしては、たとえばN, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジブチルアミノブ

チル（メタ）アクリレート、N，N－ジヘキシルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジオクチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等が挙げられる。特に、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジオクタミノエチル（メタ）アクリレート、N－メチル－N－エチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

【0018】

N，N－ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、たとえばN，N－ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N－メチル－N－エチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジブチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジブチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジブチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジヘキシルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジヘキシルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物等が挙げられる。特に、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が好ましい。

【0019】

また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基であってもよい。含窒素複素環としては、たとえばピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。含窒素複素環は

、他のヘテロ原子を環中に含んでもよい。

【0020】

ピリジル基を有するビニル化合物としては、たとえば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。特に、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が好ましい。

【0021】

ニトリル基含有単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらは、単独または2種以上併用してもよい。

【0022】

ヒドロキシル基含有単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級および第3級ヒドロキシル基を有する重合性単量体が挙げられる。かかる単量体としては、たとえばヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルエーテル系単量体、ヒドロキシル基含有ビニルケトン系単量体等がある。このようなヒドロキシル基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のようなポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数が、たとえば2-23である)のモノ(メタ)アクリレート類；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシル基含有不飽和アミド類；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等のヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物類；(メタ)アクリレート類がある。これらの中で、ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシアルキ

ル（メタ）アクリレート類、ヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物が好ましく、特にヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体が好ましい。ヒドロキシル基含有不飽和カルボン酸系単量体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体であり、特にアクリル酸、メタクリル酸等のエステル化合物が好ましい。

【0023】

カルボキシル基含有単量体としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸類；またはフタル酸、琥珀酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、（メタ）アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物とのモノエステルのような遊離カルボキシル基含有エステル類およびその塩等が挙げられる。これらの中で、不飽和カルボン酸類が特に好ましい。かかる単量体は単独で用いるか、または2種以上併用してもよい。

【0024】

エポキシ基含有単量体としては、（メタ）アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート等があげられる。これら単量体は単独で用いるか、または2種以上併用してもよい。

【0025】

グラフト重合用の開始剤としては、特に限定はなく種々の開始剤、たとえば乳化重合用の開始剤を用いることができ、その添加方法についても特に限定はない。一般に用いられる開始剤の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ヒドロクロライド、2,2-アゾビス（2-ジアミノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。なお、重合温度を低減させるためには、レドックス系の重合開始剤を用いるのが好ましい。かかるレドックス系重合開始剤に用いる過酸化物と組合

せる還元剤としては、たとえばテトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。特に、tert-ブチルヒドロパーオキシドとテトラエチレンペンタミンとの組合せがレドックス系重合開始剤として好ましい。

【0026】

本発明で行うグラフト重合は、極性基含有単量体を天然ゴムラテックス中に添加し、所定の温度で攪拌しながら重合する一般的な乳化重合である。予め極性基含有単量体に水と乳化剤を加え、十分に乳化させたものを天然ゴムラテックス中に添加してもよいし、極性基含有単量体を直接天然ゴムラテックス中に添加し、必要に応じて単量体の添加前または添加後に乳化剤を添加してもよい。乳化剤としては、特に限定されず、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のようなノニオン系の界面活性剤が挙げられる。

【0027】

カーボンブラックやシリカと配合した時に加工性を低下させることなく、低ロス性、耐摩耗性を向上させることを考慮すると、天然ゴムの分子に対しまんべんなく少量の極性基を導入することが重要であるため、重合開始剤の添加量は極性基含有単量体100モルに対し1-100モル%が好ましく、10-100モル%がより好ましい。上述した各成分を反応容器に仕込み、30-80℃で10分-7時間反応させてグラフト重合を行うことにより、変性天然ゴムラテックスが得られる。このようにして得た変性天然ゴムラテックスを凝固し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の乾燥機を用いて乾燥することにより変性天然ゴムが得られる。

【0028】

本発明に係る変性天然ゴムにおいて、極性基含有単量体のグラフト量は天然ゴムラテックスのゴム分に対し0.01-5.0質量%が好ましく、0.01-1.0質量%がより好ましい。極性基含有単量体のグラフト量が0.01質量%未満の場合、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性の改良効果が十分に得られないおそれがある。また、グラフト量が5.0質量%を超えると、粘弾性、S-S特性（引張試験機における応力-歪曲線）等の天然ゴム本来の物理特性を大きく変えて

しまい、天然ゴムの物理特性を生かした従来からの適用手法がまったく使えなくなるとともに、加工性が大幅に悪化するおそれがある。

【0029】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分として上述した変性天然ゴムを含有する。該変性天然ゴムの含有量は少なくとも15質量%含むことが好ましい。含有量が15質量%未満では、ゴム組成物としての低ロス性、耐摩耗性の改良効果が得られないおそれがある。

【0030】

変性天然ゴムと併用するゴム成分としては、通常の天然ゴムおよびジエン系合成ゴムが挙げられる。ジエン系合成ゴムとしては、たとえばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン共重合体およびこれらの混合物等がある。

【0031】

さらに、本発明のゴム組成物は、充填剤としてカーボンブラックやシリカを含有する。充填剤の配合量は、ゴム成分100質量部に対し30-120質量部である。配合量が30質量部未満の場合、補強性や他の物性の改良効果が十分に発揮されず、また120質量部を超えると、加工性等が低下する。

【0032】

カーボンブラックとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでもSAF, ISAF, HAF, FEF, GPFグレードのカーボンブラックを用いるのが好ましい。また、シリカとしては、市販のあらゆるものが使用でき、なかでも湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカを用いるのが好ましい。

【0033】

本発明のゴム組成物においては、必要に応じて、ゴム業界で通常使用されている配合剤、たとえば、他の補強性充填材、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤等を、目的に応じて適宜配合することができる。

【0034】

さらに、本発明は、上述したゴム組成物をタイヤ構成部材に適用した空気入り

タイヤにある。前述したように、本発明のゴム組成物は低ロス性、耐摩耗性等の物性が著しく改善されているので、該ゴム組成物をトレッドに用いるのが特に好ましい。

【0035】

【実施例】

次に、本発明を実施例につき説明するが、これら実施例によってなんら限定されるものではない。

【0036】

製造例 1

(1) 天然ゴムラテックスの変性反応工程

フィールドラテックスをラテックスセパレーター（斎藤遠心工業製）を用いて回転数 7500 rpm で遠心分離して乾燥ゴム濃度 60% の濃縮ラテックスを得た。この濃縮ラテックス 1000 g を、攪拌機、温調ジャケットを備えたステンレス製反応容器に投入し、予め 10 ml の水と 90 mg の乳化剤（エマルゲン 1108，花王株式会社製）を N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート 3.0 g に加えて乳化したものを 990 ml の水とともに添加し、これらを窒素置換しながら 30 分間攪拌した。次いで、重合開始剤として tert-ブチルヒドロパーオキサイド 1.2 g とテトラエチレンペンタミン 1.2 g とを添加し、40℃で 30 分間反応させることにより、変性天然ゴムラテックスを得た。

【0037】

(2) 凝固、乾燥工程

次いで、ギ酸を添加して pH を 4.7 に調整することにより、変性天然ゴムラテックスを凝固させた。このようにして得た固形物をクレーパーで 5 回処理し、シュレッダーに通してクラム化し、熱風式乾燥機により 110℃で 210 分間乾燥して変性天然ゴム A を得た。このようにして得た変性天然ゴム A の重量から極性基含有単量体としての N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレートの転化率は 100% であることが確認された。また、該変性天然ゴム A を石油エーテルで抽出し、さらにアセトンとメタノールの 2:1 混合溶媒で抽出することによりホモポリマーの分離を行ったところ、抽出物の分析からホモポリマーは検出されず

、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることを確認した。

【0038】

製造例 2-8

3.0 g の N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレートの代わりに、製造例 2 では 2-ヒドロキシエチルメタクリレートを 2.1 g、製造例 3 では 4-ビニルピリジンを 1.7 g、製造例 4 ではイタコン酸を 2.1 g、製造例 5 ではメタクリル酸を 1.4 g、製造例 6 ではアクリロニトリルを 1.7 g、製造例 7 ではグリシジルメタクリレートを 2.3 g、製造例 8 ではメタクリルアミドを 2.8 g 用いた以外、製造例 1 と同じ処理を行って変性天然ゴム B, C, D, E, F, G, H をそれぞれ得た。製造例 1 と同様な方法により変性天然ゴム B-H を分析したところ、添加した単量体の100%が天然ゴム分子に導入されていることを確認した。

【0039】

製造例 9, 10

極性基含有単量体の添加量および種類、乳化剤、重合開始剤の量、反応時間を表 1 に記載されたものに変えた以外、製造例 1 と同じ処理を行って変性天然ゴム I, J をそれぞれ得た。製造例 1 と同様な方法により変性天然ゴム I, J を分析したところ、単量体の転化率は変性天然ゴム I が 98.2%、変性天然ゴム J が 98.7% であることを確認した。また、抽出によりホモポリマーの量を分析したところ、変性天然ゴム I では単量体の 4.8%、また変性天然ゴム J では単量体の 4.1% があることを確認した。

【0040】

製造例 11

天然ゴムラテックスを、変性することなく、直接凝固、乾燥して固形天然ゴム K を得た。

【0041】

【表1】

表1

変性天然ゴム	極性基含有単量体	添加量 (g)	界面活性剤 添加量(g)	t-BHPO (g)	TEPA (g)	反応時間
A	N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート	3.0	0.09	1.2	1.2	30分
B	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.1	0.09	1.2	1.2	30分
C	4-ビニルピリジン	1.7	0.09	1.2	1.2	30分
D	イタコン酸	2.1	0.09	1.2	1.2	30分
E	メタクリル酸	1.4	0.09	1.2	1.2	30分
F	アクリロニトリル	1.7	0.09	1.2	1.2	30分
G	グリシジルメタクリレート	2.3	0.09	1.2	1.2	30分
H	メタクリルアミド	2.8	0.09	1.2	1.2	30分
I	N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート	60.0	1.8	0.6	0.6	2時間
J	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	60.0	1.8	0.6	0.6	2時間
K	—	—	—	—	—	—

【0042】

実施例 1-20, 比較例 1-2

製造例 1-10 で得た変性天然ゴム A-J をそれぞれ用いて表 2 に示す配合処方 I または II に従ってゴム組成物を作成した。比較のため、製造例 11 の天然ゴム K を用いて上記と同じ配合処方によりゴム組成物を作成した。

【0043】

これらゴム組成物のムーニー粘度 (ML_{1+4} , $130^{\circ}C$) を測定するとともに、配合処方 I では $145^{\circ}C$ 、33 分間の条件で、また配合処方 II では $160^{\circ}C$ 、15 分間の条件で加硫した後加硫物性、すなわち引張り強度 (MPa)、損失係数 $\tan \delta$ ($50^{\circ}C$) および耐摩耗性 (比較例 1 を 100 とした指数表示) を測定した。測定結果を表 3 に示す。

【0044】

なお、各物性の測定方法は次のとおりである。

(1) ゴム組成物のムーニー粘度 (ML_{1+4} , $130^{\circ}C$) は、JIS K6300-1994 に準じて $130^{\circ}C$ で測定した。

(2) 引張り強度

切断時の強力 (Tb) を JIS K6301-1995 に従って測定した。

(3) $\tan \delta$

粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 $50^{\circ}C$ 、歪み 5%、周波数 15 Hz で $\tan \delta$ を測定した。この値が小さいほど、低ロスである。

(4) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率 60% の摩耗量を測定し、比較例 1 の耐摩耗性を 100 とした指数表示した。数値が高いほど、耐摩耗性が良好である。

【0045】

【表 2】

表 2

	配合処方 I (質量部)	配合処方 I I (質量部)
天然ゴム	100	100
カーボンブラック N339	50	
シリカ * 1		55
シランカップリング剤 * 2		5.5
アロマチックオイル	5	10
ステアリン酸	2	2
老化防止剤 6C * 3	1	1
亜鉛華	3	3
加硫促進剤 DZ * 4	0.8	
加硫促進剤 DPG * 5		1
加硫促進剤 DM * 6		1
加硫促進剤 NS * 7		1
硫黄	1	1.5

* 1 : ニブシル AQ, 日本シリカ工業製

* 2 : Si69, デグッサ社製, ビス (3-トリエトキシシリルプロピル)
テトラスルフィド

* 3 : N- (1, 3-ジメチルブチル) -N'-フェニル-p-フェニレン
ジアミン

* 4 : N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

* 5 : ジフェニルグアニジン

* 6 : ジベンゾチアジルスルフィド

* 7 : N-1-ブチル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

【0046】

【表 3】


表 3

配合処方 I

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
変性天然ゴム	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ムニ二粘度 (ML ₁₊₄ , 130℃)	78	75	76	77	75	72	74	75	92	89	73
Tb (MPa)	27.3	27.1	27.0	27.0	26.8	27.2	26.9	26.7	25.8	26.1	25.3
tan δ (50℃)	0.153	0.157	0.151	0.162	0.163	0.165	0.165	0.166	0.172	0.173	0.182
耐摩耗性 (指数)	125	125	122	117	116	124	115	114	105	106	100

配合処方 II

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 2
変性天然ゴム	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
ムニ二粘度 (ML ₁₊₄ , 130℃)	90	91	88	90	89	85	90	88	97	99	86
Tb (MPa)	25.2	25.3	24.9	24.8	24.9	25.0	25.1	25.0	24.0	24.3	23.7
tan δ (50℃)	0.101	0.098	0.113	0.109	0.110	0.114	0.104	0.108	0.120	0.118	0.129
耐摩耗性 (指数)	124	126	114	115	113	128	122	118	107	105	100



【0047】

【発明の効果】

上述したように、本発明の変性天然ゴムは、従来の未変性天然ゴムに比べてカーボンブラックやシリカに対する補強性、親和性に優れているので、該変性天然ゴムを用いてカーボンブラックやシリカを含有するゴム組成物を作成すると、ゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を著しく改良する効果を奏する。また、該ゴム組成物を空気入りタイヤのタイヤ構成部材に適用して優れた低ロス性と、耐摩耗性を有するタイヤを製造することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 天然ゴム本来の物理特性を維持しながら充填剤との補強性、親和性を向上させた変性天然ゴムを配合することにより低ロス性、耐摩耗性等の物性を大幅に改良し得るゴム組成物を提供する。

【解決手段】 天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合し、凝固、乾燥してなる変性天然ゴムと、カーボンブラックまたはシリカとを配合してなるゴム組成物である。

【選択図】 なし

特願 2003-156579

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン